

PREKONSENTRASI TIMBAL (II) PADA AIR SUNGAI KAPUAS MENGUNAKAN KITOSAN TERIMOBILISASI DITIZON

Muslimah^{*1}, Lia Destiarti¹, Titin Anita Zaharah¹

¹Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Tanjungpura,
Jl. Prof. Dr. H. Hadari Nawawi,

*email: muslimahm192@yahoo.com

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian mengenai prekonsentrasi Pb (II) pada Air Sungai Kapuas dengan kitosan terimobilisasi ditizon. Kandungan ion logam dalam air cenderung memiliki kadar yang sangat rendah (*trace metals*), sehingga perlu dilakukan teknik tertentu untuk menentukan kadarnya yaitu dengan prekonsentrasi. Teknik prekonsentrasi memerlukan adsorben. Pada penelitian ini digunakan adsorben kitosan terimobilisasi ditizon. Kitosan bead diimobilisasi dengan ditizon untuk meningkatkan selektivitas adsorben dalam menyerap Pb (II). Adsorben yang diperoleh dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer inframerah (IR). Hasil IR menunjukkan adanya gugus N-H dan S=C yang merupakan karakter ditizon pada bilangan gelombang $1635,01\text{ cm}^{-1}$ N-H dan $1080,14\text{ cm}^{-1}$ S=C. Variasi dalam prekonsentrasi meliputi massa adsorben (3, 5 dan 7 gram) dan kecepatan alir (0,5, 1 dan 2 mL/menit). Desorpsi dilakukan dengan menggunakan etilen diamin tetra asetat 0,05 M. Eluat yang mengandung ion logam Pb dianalisis menggunakan spektrofotometer serapan atom. Berdasarkan hasil penelitian diperoleh massa adsorben maksimum adalah 3 gram dengan faktor pemekatan 1,42 kali dan recovery 35,61%. Disamping itu, diperoleh kecepatan alir maksimum yaitu 0,5 mL/menit dengan faktor pemekatan 2,13 kali dan recovery 53,13%. Aplikasi kondisi prekonsentrasi tersebut pada sampel Air Sungai Kapuas memberikan hasil faktor pemekatan sebesar 0,39 kali dan recovery 9,65%.

Kata kunci: air Sungai Kapuas, kitosan terimobilisasi ditizon, prekonsentrasi, timbal (II)

PENDAHULUAN

Sungai Kapuas merupakan sungai terpanjang di Indonesia yang berada di Kalimantan Barat. Air Sungai Kapuas telah menjadi sumber kehidupan bagi masyarakat untuk memenuhi kehidupan sehari-hari. Sungai tersebut berfungsi sebagai objek wisata, jalur perdagangan, dan jalur penyeberangan. Aktivitas di sungai tersebut dapat mengakibatkan pencemaran air, yaitu adanya buangan limbah dari masyarakat sekitar maupun dari transportasi air. Kapal-kapal yang melewati perairan tersebut sangat berpotensi untuk mengeluarkan buangan yang mengandung logam berat sehingga sungai dapat terkontaminasi. Logam berat yang dapat menjadi pencemar antara lain timbal (Pb), kadmium (Cd), tembaga (Cu), raksa (Hg) dan krom (Cr) (Arifin dkk, 2012 dan Sahara, 2008).

Timbal (Pb) menurut Peraturan Pemerintah Nomor 82 tahun 2001 untuk pengolahan air minum secara konvensional

dengan batas maksimum untuk air sebesar 0,030 ppm. Apabila logam Pb dalam air sungai masuk kedalam tubuh, maka dapat menyebabkan keracunan yang akan bekerja sebagai penghalang aktivitas enzim. Gangguan aktivitas enzim berdampak pada terganggunya sistem metabolisme tubuh (Kristianingrum, 2009). Kandungan ion logam dalam air cenderung memiliki kadar yang sangat rendah (*trace metals*). Oleh karena itu perlu dilakukan teknik tertentu untuk menentukan kadarnya yaitu dengan prekonsentrasi (Suwarsa dkk, 2008).

Prekonsentrasi adalah suatu metode pemekatan sampel berkadar rendah menjadi tinggi atau dengan kata lain mempertinggi kepekaan analisis dalam pengukuran dengan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) (Arifin dkk, 2012). Teknik prekonsentrasi dapat dilakukan dengan menggunakan pemisahan ekstraksi cair-cair atau ekstraksi fase padat. Suwarsa dkk (2008) menyebutkan bahwa metode

ekstraksi fase padat lebih unggul untuk penggunaan metode prekonsentrasi. Hal ini dikarenakan beberapa faktor yaitu waktu ekstraksi pendek, biaya murah, kemudahan perlakuan, aman pada sampel yang berbahaya dan selektivitas yang tinggi. Proses dalam penelitian memerlukan material adsorben untuk prekonsentrasi, yang digunakan dalam penelitian adalah kitosan yang terimobilisasi ditizon.

Penelitian menggunakan kitosan sebagai adsorben logam telah dilakukan oleh Ketkangplu (2005), namun kurang selektif. Oleh karena itu, perlu dilakukan modifikasi dengan penambahan ligan. Ligan yang dapat digunakan adalah ditizon yang sangat sensitif terhadap logam Pb, Cd, dan Cu karena banyak mengandung atom donor -NH, dan kelompok -SH (Mudasir *et al*, 2008). Penelitian kitosan terimobilisasi ditizon juga telah dilakukan oleh Alent dkk (2014). Penelitian tersebut menentukan *recovery* Pb dengan menggunakan Etilen Diamin Tetra Asetat (EDTA) sebagai pendesorpsi. Dengan demikian, dalam penelitian ini digunakan kitosan yang terimobilisasi ditizon untuk prekonsentrasi ion logam Pb. Adapun variabel dalam penelitian ini yaitu massa adsorben dan kecepatan alir. Penentuan kadar Pb akan dideteksi dengan instrumen spektrometer serapan atom (SSA).

METODOLOGI PENELITIAN

Alat dan Bahan

Alat

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah peralatan gelas standar yang digunakan di laboratorium kimia, neraca analitik dengan ketelitian 0,001 g, kolom gelas, pengaduk magnetik, spektrofotometer serapan atom Shimadzu AA-7000, spektrofotometer FT-IR 8201PC Shimadzu.

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini yaitu akua demineralisasi, asam asetat glasial, ditizon, kitosan, kloroform, natrium-etilen diamin tetra asetat, natrium hidroksida, sampel air sungai Kapuas dan timbal nitrat.

Prosedur Penelitian

Pembuatan Larutan Kitosan

Serbuk kitosan ditimbang sebanyak 20 gram dan dilarutkan dalam asam asetat 2,5% sebanyak 500 mL sambil diaduk sampai kitosan larut. Campuran tersebut didiamkan sampai semua larut sempurna (Muthoharoh, 2012).

Pembuatan Kitosan Terimobilisasi Ditizon

Larutan kitosan dimasukkan kedalam *syringe* yang berukuran volume 3 mL dan diteteskan kedalam 1000 mL larutan NaOH sampai larutan kitosan habis. Kitosan yang berbentuk *bead* diaduk dengan pengaduk magnetik selama 15 menit. Kitosan *bead* dicuci sampai mencapai pH netral. Selanjutnya kitosan *bead* diimobilisasi dengan 0,05 % ditizon dalam 100 mL kloroform. Kitosan *bead* yang diperoleh kemudian direndam selama 6 hari, setelah itu kitosan yang telah terimobilisasi ditizon dicuci sampai pH netral. Adsorben tersebut dikarakterisasi menggunakan FT-IR (Alent dkk, 2014).

Penentuan Massa Adsorben Maksimum

Kitosan yang terimobilisasi ditizon ditimbang sebanyak 3, 5 dan 7 gram dan dimasukkan kedalam kolom SPE. Selanjutnya kolom dialiri larutan Pb 3 ppm dengan kecepatan alir $1,0 \text{ mL/min}^{-1}$ sebanyak 4 kali perkolasi dan ditampung. Selanjutnya dilakukan desorpsi dengan larutan EDTA sebanyak 10 mL. Eluat diuji dengan SSA (Ketskangplu *et al*, 2005). Data yang didapatkan, dilakukan analisis ANOVA untuk melihat kondisi maksimum. Massa yang memiliki % *recovery* maksimum digunakan untuk tahap selanjutnya.

Penentuan Kecepatan Alir Pb-Adsorben Maksimum

Kitosan yang terimobilisasi ditizon ditimbang dengan massa yang maksimum dan dimasukkan kedalam kolom SPE. Selanjutnya dialiri larutan Pb 3 ppm dengan variasi kecepatan alir 0,5, 1,0 dan $2,0 \text{ mL/min}^{-1}$ sebanyak 4 kali perkolasi dan eluatnya ditampung. Selanjutnya pada adsorben dilakukan desorpsi dengan larutan EDTA 0,05 M sebanyak 10 mL ditampung dan diukur volumenya. Eluat diuji dengan SSA (Ketskangplu *et al*, 2005). Data yang didapatkan, dilakukan analisis ANOVA untuk melihat kondisi maksimum. Kecepatan alir

yang maksimum digunakan untuk tahap selanjutnya.

Prekonsentrasi Ion Logam Pb pada Sampel Air Sungai Kapuas dengan Adsorben Kitosan Termodifikasi

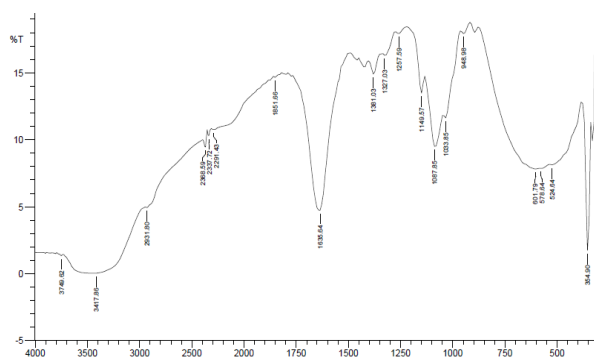
Kitosan yang telah terimobilisasi oleh ditizon dimasukkan kedalam kolom SPE dengan massa maksimum sebagai fase diam. Larutan Pb 3 ppm ditambahkan kedalam Sampel Air Sungai Kapuas (Panggabean dkk, 2012). Sampel larutan Pb (II) selanjutnya dialirkan pada kolom SPE dengan kecepatan alir yang maksimum dengan 4 kali perkolasi, kemudian ditampung dan diukur. Selanjutnya kitosan terimobilisasi ditizon dielusi dengan EDTA 0,05 M 10 mL. Eluat ditampung dan diuji menggunakan SSA (Ketkangplu *et al*, 2005).

HASIL DAN PEMBAHASAN

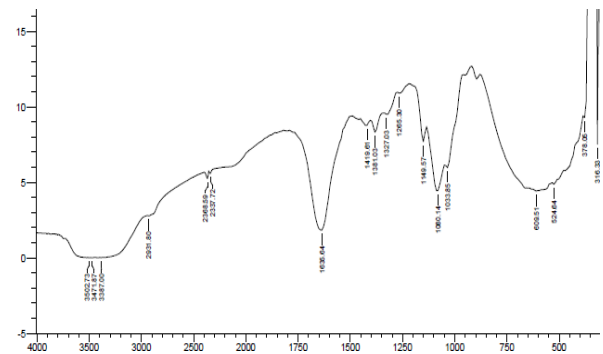
Karakterisasi Kitosan Terimobilisasi Ditizon

Kitosan yang berbentuk bead dimodifikasi dengan imobilisasi menggunakan ditizon. Modifikasi ini bertujuan meningkatkan kinerja adsorpsi dari kitosan. Ditizon merupakan ligan pengkkelat yang bereaksi dengan ion-ion logam tertentu seperti Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} dan Cd^{2+} (Mudatsir *et al*, 2008). Adsorben yang semula berwarna putih berubah menjadi merah keunguan.

Karakter kitosan muncul pada $2932,80\text{ cm}^{-1}$, yang merupakan gugus fungsi C-H ($-CH_2$). Selain itu, pada bilangan gelombang $1381,03\text{ cm}^{-1}$ dan $1033,85\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan gugus fungsi C-H (CH_3) dan C-N. Terdapat juga gugus $-CH_2$ *bending* dan $-CH_3$ *bending* pada bilangan gelombang masing-masing $1327,03\text{ cm}^{-1}$ dan $1257,59\text{ cm}^{-1}$.



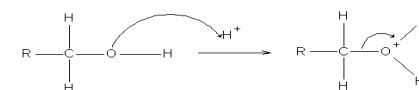
Gambar 1. Spektrum IR kitosan (Alentdkk, 2014)



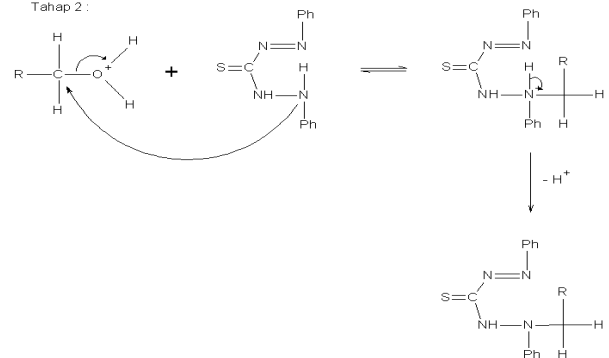
Gambar 2. Spektrum IR kitosan terimobilisasi ditizon

Karakter ditizon pada kitosan terimobilisasi ditizon muncul pada bilangan gelombang $3387,00\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan gugus N-H *stretching* dan $1635,64\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan gugus N-H *bending* (Stuart, 2004). Pada bilangan gelombang $1080,14\text{ cm}^{-1}$ merupakan S=C (Alent dkk, 2014).

Tahap 1 :



Tahap 2 :



Gambar 3. Reaksi imobilisasi kitosan terhadap ditizon (Mudatsir *et al*, 2008)

Penentuan Massa Adsorben Maksimum

Perkolasi sebanyak 4 kali dilakukan pada sampel Pb 3 ppm. Proses perkolasi ini dilakukan agar ion logam Pb dalam sampel terserap semuanya dalam adsorben. Adsorben digunakan untuk menahan analit dan yang non analit akan terbawa dalam elusi, dan kemudian dilakukan desorpsi dengan tujuan agar semua analit yang tertahan dapat keluar semua dan terukur (Soylak *et al*, 2006).

Massa maksimum pada Tabel 1 yaitu pada massa 3 gram dengan faktor pemekatan (f_p) tertinggi sebesar 1,42 kali dan nilai *recovery* 35,61%. Pada tabel

tersebut menunjukkan bahwa semakin banyak adsorben yang digunakan maka, pemekatan dan persen *recovery* akan menurun. Hal ini disebabkan karena pada massa 3 gram adsorben telah maksimum untuk mengikat ion Pb yang konsentrasinya 3 ppm. Apabila 40 mL sampel dipekatkan menjadi 10 mL maka pemekatan teoritis sebesar 4 kali.

Hasil pemekatan yang didapat dari penelitian ini memiliki nilai lebih kecil dari f_p teoritis. Hal ini menunjukkan bahwa ion logam Pb tidak terikat semua dengan EDTA. Hal ini dimungkinkan karena kemampuan EDTA dengan konsentrasi 0,05 M belum mampu melepas semua ikatan ion logam Pb terhadap adsorben kitosan terimobilisasi ditizon.

Tabel 1. Rata-Rata Hasil Pemekatan Ion Logam Pb pada Variasi Massa Adsorben Kitosan Terimobilisasi Ditizon

Masa (gram)	Konsentrasi Pb^{2+} (mg/L)		f_p	<i>Recovery</i>
	Sebelum*	Sesudah**		
3	3,0878	4,3980	1,42	35,61%
5	3,0878	3,5147	1,14	28,46%
7	3,0878	1,1520	0,37	9,33%

*Konsentrasi Pb^{2+} sebelum dielusi kedalam kolom

**Konsentrasi Pb^{2+} setelah dielusi oleh EDTA

Hasil yang kurang maksimal dengan menggunakan pendesorpsi EDTA juga diperoleh hasil yang kurang maksimal pada percobaan Santoso dkk (2008). Penelitian ini menunjukkan bahwa EDTA hanya mampu melepas $Pb(II)$ sebesar 48%. Hal ini dikarenakan kuatnya ikatan ion logam Pb dengan adsorben. Sebaliknya, penelitian Rohyami (2013) menunjukkan *recovery* yang tinggi sebesar 72%, dengan pendesorpsi asam kuat (asam klorida).

Penentuan Kecepatan Alir Maksimum

Penelitian penentuan kecepatan alir dilakukan variasi 0,5, 1 dan 2 mL/menit. Pada hasil yang ditampilkan pada Tabel 2, kecepatan alir 0,5 mL/menit maka pemekatan dan *recovery* memiliki nilai yang tinggi sebesar 2,13% dan 53,14% dibandingkan pada kecepatan alir 1 mL/menit dan 2 mL/menit. Hal ini karena

pada 0,5 mL/menit interaksi yang terjadi antara adsorben untuk menyerap ion logam Pb lebih lama sehingga dapat menyerap ion logam lebih banyak. Kondisi maksimum ini sama halnya dengan penelitian oleh Ketkangplu (2005) yang memvariasikan kecepatan alir menggunakan kitosan dengan kondisi maksimum yang didapatkan yaitu 0,5 mL/menit. Jika membandingkan 1 mL/menit dan 2 mL/menit, interaksi yang terjadi antara ion logam Pb dengan adsorben lebih cepat, sehingga nilai pemekatan dan *recovery* rendah. *Recovery* rendah juga menyebabkan kemampuan EDTA menurun dalam melepas ion logam Pb.

Tabel 2. Rata-Rata Hasil Pemekatan Ion Logam Pb pada Variasi Kecepatan Alir Adsorben Kitosan Terimobilisasi Ditizon

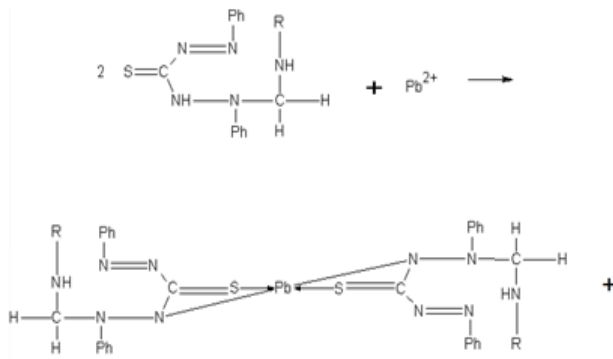
Kec.alir mL/menit	Konsentrasi Pb^{2+} (mg/L)		f_p	<i>Recovery</i>
	Sebelum*	Sesudah**		
0,5	3,0105	6,3990	2,13	53,14%
1	3,0105	2,5750	0,86	21,39%
2	3,0105	2,8417	0,94	23,60%

*Konsentrasi Pb^{2+} sebelum dielusi kedalam kolom

**Konsentrasi Pb^{2+} setelah dielusi oleh EDTA

Reaksi yang terjadi dalam interaksi ion logam dengan adsorben ditunjukkan pada Gambar 5. Interaksi yang terjadi antar atom yaitu adanya atom N akan membentuk ikatan kovalen dengan ion logam Pb. Ion logam Pb dengan pasangan elektron pada atom S digunakan untuk membentuk ikatan kovalen koordinasi sehingga terbentuk khelat antara ditizon dengan ion logam Pb (Rohyami, 2013). Ikatan yang terjadi antara adsorben terhadap ion logam tersebut menunjukkan bahwa adsorpsi yang terjadi adalah adsorpsi secara kimia.

Pada proses desorpsi dengan EDTA, ion logam Pb diikat dengan sempurna, sehingga faktor pemekatan yang didapat tidak mencapai 4. Nilai pemekatan yang rendah ini menurut Rohyami (2013) disebabkan oleh lemahnya proses desorpsi ion logam yang terikat dalam adsorben dalam kolom SPE sehingga belum semua ion logam dapat dilepaskan.



Gambar 5. Interaksi kitosan terimobilisasi ditizon dengan ion Pb (Rohyami, 2013)

Prekonsentrasi Ion Logam Pb pada Sampel Air Sungai Kapuas

Sampel Air Sungai Kapuas merupakan air permukaan yang berada di pelabuhan Sheng Hie kota Pontianak, nilai pH sampel 5,89, dimana pada pH tersebut ion Pb di dalam air masih dalam spesi Pb^{2+} (Takeno, 2005). Hasil analisis kadar logam Pb sampel air adalah 0,0108 ppm. Adapun hasil prekonsentrasi dapat dilihat pada Tabel 3. Hal ini berarti sebanyak 90,35 % ion logam Pb tidak terlepas dari adsorben dengan penggunaan EDTA.

Tabel 3. Rata-Rata Hasil Aplikasi Pemekatan Ion Logam Pb pada Air Sungai Kapuas dengan Adsorben Kitosan Terimobilisasi Ditizon

Konsentrasi Pb^{2+} (mg/L)		f_p	Recovery
Sebelum*	Sesudah**		
2,9392	1,1347	0,39	9,65%

*Konsentrasi Pb^{2+} sebelum dielusi kedalam kolom

**Konsentrasi Pb^{2+} setelah dielusi oleh EDTA

SIMPULAN

Kemampuan maksimum kitosan terimobilisasi ditizon dalam prekonsentrasi ion Pb (II) terjadi pada massa 3 gram dengan kecepatan alir 0,5 mL/menit. Nilai pemekatan dan recovery Pb dalam sampel Air Sungai Kapuas didapatkan hasil sebesar 0,39 kali dan 9,65%.

DAFTAR PUSTAKA

- Alent, C.V, Lia, D., Titin, A.,Z, 2014, Recovery Timbal dengan Ekstraksi Fase Padat Menggunakan Kitosan Terimobilisasi Ditizon, JKK, Vol. 3 (1): 57-63
- Arifin, B., Deswati, Loekman, U., 2012, Analisis Kandungan Logam Cd, Cu, Cr dan Pb dalam Air Laut di Sekitar Perairan Bungus Teluk Kabung Kota Padang, *J. Teknik Lingkungan UNAND*, Vol. 9 (2): 139-145
- Cahyaningrum, S, E., dkk, 2011, Adsorpsi Ion Logam Zn (II) dan Cu(II) pada Kitosan Nano Bead dari Cangkang Udang Windu(*Penaus Monodon*), *J. Manusia dan Lingkungan*, Vol. 18 (3) : 200-205
- Ketkangplu, P.; Chanyut, P. and Unob. F., 2005, Preconcentration of Heavy Metals from Aqueous Solution Using Chitosan Flake, *J.Sains Res Chula University*, Vol 30 (1): 87-95
- Kristianingrum, S, 2009, Kajian Teknik Analisis Merkuri yang Sederhana, Selektif, Prekonsentrasi, dan Penentuannya secara Spektrofotometri, *Prosiding Seminar Nasional Penelitian, Pendidikan dan Penerapan MIPA*, Yogyakarta
- Mudasir, Ginanjar, R, Iqmal, T dan Endang, T.W, 2008, Immobilization of Dithizone onto Chitin Isolated from Prawn Seawater Shells (P. merguensis) and Its Preliminary Study for the Adsorption of Cd(II) Ion, *J. Physical Science*, Vol. 19(1): 63-78
- Muthoharoh, S.P., 2012, Sintesis Polimer Superabsorben dari Hidrogel Kitosan Terikat Silang, Universitas Indonesia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Depok, (*Skripsi*)
- Peraturan Pemerintah Republik Indonesia No.82 Tahun 2001, Pengelolaan Kualitas Air dan Pengendalian Pencemaran Air, Pemerintah Republik Indonesia, Jakarta
- Rohyami, Y, 2013, Penentuan Cu, Cd dan Pb dengan AAS Menggunakan Solid Phase Extraction, *J. Inovasi dan Kewirausahaan*, Vol. 2 (1) : 19-25
- Sahara, E., 2008, Penentuan Cu, Pb, Cd dan Zn dalam Air Secara Stripping Potentiometri dengan Elektroda

- Konvensional dan Kombinasi. *J. Kimia*, Vol. 2 (2): 105-110
- Santoso, U.T., Dewi, U., Utami, I., Radna, N, 2008, Immobilization Of Humic Acid on Chitosan Using Protected Cross-Linking Reaction Method and Its Application as Sorbent for Pb(II), Cd(II), And Cr(III), *Indo. J. Chemistry*, Vol. 8(2):177-183
- Soylak, M., Mustafa, T., Ibrahim, N, 2006, Solid Phase Extraction of Iron and Lead in Environmental Matrices on Amberlite XAD-1180/PV, *Quím. Nova*, Vol.29 (2).
- Stuart, B, 2004, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, Analytical Technique In The Science, Wiley.
- Suwarsa, S., Buchari., Panggabean, A.,S., 2008, Pengembangan Metode Prakonsentrasi dengan Teknik Injeksi Alir untuk Analisis Cu^{2+} dan Pb^{2+} dalam Air Aliran Sungai Citarum dan Waduk Saguling, *J. Matematika dan Sains*, Vol.13 (3) : 84-89.
- Takeno, N, 2005, Atlas Of Eh-pH Diagrams Intercomparison Of Thermodynamic Databases, Research Center For Deep Geological Environments, File Report, No.419.